

불포화토의 동전기 정화 특성 II : 수치 해석적 연구

The Characteristics of Electrokinetic Remediation of Unsaturated Soil II : Numerical Analysis

김병일* · 한상재** · 김수삼***

Kim, Byung Il · Han, Sang Jae · Kim, Soo Sam

Abstract

The numerical analysis to predicting the electrokinetic remediation behavior on unsaturated soil is carried out by aiding HERO, Hanyang University Electrokinetic Remediation program, developed from the finite difference method and in the VISUAL FORTRAN environment. The analysis for the pure kaolinite under saturated conditions is performed on the results of the previous study of Acar (1997). Also the predictions to the characteristics of electrokinetic remediation on unsaturated conditions are performed and the conclusions summarized as follows. First, pH of the electrolyte in the reservoirs is not different with the degree of saturation resulted from the changes in electrical efficiency. But the advance of acid front is increased dependent on the degree of saturation in contrary to the transportation of base front. Second, below the degree of saturation of 83%, which is equivalent to the optimum water content, the removal effect increased with the decreasing of degree of saturation. But it have no effect on the efficiency of removal over the degree of saturation of 83%.

Keywords : *electrokinetics, remediation, unsaturated soil, heavy metal*

요 지

불포화 자연토에서의 E/K 영향 인자별 정화 특성을 예측하기 위해 지배방정식을 확립하였고, 유한차분해석 기법의 적용을 위한 정식화를 수행하였다. 유한차분화된 지배방정식을 사용하여 HERO를 개발하였고, 개발된 프로그램을 기존 문헌에 제시된 결과에 대하여 검증하였다. 검증 완료된 HERO를 이용하여 불포화 자연토의 E/K 정화 특성을 예측한 결과, 전압경사 1V/cm의 조건에서 전류효율의 변화로 인하여 포화도에 따른 양극(兩極) 저수조 전해질의 pH에는 큰 변화가 없었다. 포화도가 증가할수록 산전선의 이동거리는 증가하는 것으로 나타났지만, 염기전선의 이동은 큰 변화를 보이지 않았다. 또한, 시료 내 잔류 납 농도로부터 산정된 포화도별 제거율은 포화도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났지만, 포화도가 최적 함수비에 해당되는 약 83% 이상이 되면 큰 변화를 보이지 않는 것으로 예측되었다.

핵심용어 : 동전기, 지반정화, 불포화토, 중금속

1. 서 론

지반에 동전기(electrokinetic; 이하 E/K) 정화 기법을 적용할 때는 전기삼투(electroosmosis; 이하 E/O), 전기이온이동(electromigration; 이하 E/M), 확산 등의 현상이 상호 복합적으로 작용하여 결과에 영향을 미친다. 따라서 오염지반의 E/K 정화처리에 대한 현안의 문제는 단순한 오염물 이동 파악보다는 E/O 및 E/M 현상의 해석과 오염의 농도 및 원위치 토질 특성에 영향을 받는 시스템 환경을 고려하여야 하며, 이를 바탕으로 현실조건에서 결과 예측이 가능한 분석 방법이 개발되어야 한다.

E/K 이동을 나타내기 위한 초기 수치모델은 간극매체에서의 E/O 흐름과 동수역학적 흐름의 복합흐름에 의한 침투

문제에 적용하기 위하여 개발되었다(Lewis and Garner, 1972; Lewis and Humpheson, 1973). 이와 같은 모델들의 목적은 지반에서 발생하는 침투압을 예측하기 위한 것으로 유한요소법을 통해 1차원 또는 2차원 문제와 방사형 흐름에서의 문제를 해결하고자 하였다. 이후 많은 연구자들에 의해 동전기 현상에 의한 압밀 및 오염물 이동에 관한 수치해석적 모델이 개발되어 발전해 오고 있다. 특히, Acar and Alshawabkeh(1996)는 수소이온과 수산화이온을 E/K 과정에 대한 주 변수로 고려하였고, E/K 과정에 의해 발생하는 시료내 동수경사 및 압밀방정식을 고려한 식을 제안하였다. 이 모델은 산의 이동, 납의 이동, 전압과 간극수압 분포를 비교적 잘 예측할 수 있다. 현재까지 이 모델은 E/K 정화에 대한 모델링에 있어 가장 완벽한 것으로 간주되고 있다. 그러

* (주)이제이텍 기술연구소 과장 (E-mail : geokbi@hanyang.ac.kr)

** 정회원 · 교신저자 · 한양대학교 공학기술연구소 연구조교수 (E-mail : hansj@hanyang.ac.kr)

*** 정회원 · 한양대학교 토목 · 환경공학과 교수 (E-mail : kimss@hanyang.ac.kr)

나 이 모델 역시 다른 모델들과 같이 포화도에 대하여 유도되었다. 이에 Mattson et al.(2002a)은 E/M만을 고려한 불포화토에서의 E/K 실험 및 모델링을 수행한 바 있지만, 부의 간극수압 등을 고려하지 못하여 개선될 필요가 있다.

본 연구에서는 불포화 지연토에서의 E/K 영향 인자별 정화 특성을 예측하기 위해 지배방정식을 확립하였고, 유한차분해석 기법의 적용을 위한 정식화를 수행하였다. 유한차분화된 지배방정식을 사용하여 HERO를 개발하였고, 개발된 프로그램을 기존 문헌에 제시된 결과에 대하여 검증하였다. 마지막으로 검증 완료된 HERO를 이용하여 불포화 조건에서의 E/K 거동을 예측하고자 하였다.

2. 불포화토에서의 동전기 현상에 관한 해석

2.1 지배방정식과 유한차분정식화

본 연구에서 고려한 종의 이동을 표현하는 지배방정식 중의 이동 방정식은 식 1과 같다. 이때 좌변의 는 지연계수이고, 우변 제 1항은 확산항, 제 2항과 3항은 E/M, E/O 및 이류항이며, 제 4항은 반응항이다.

$$R_{dH} \frac{\partial n c_H}{\partial t} = D_H^* \frac{\partial^2 c_H}{\partial x^2} + c_H \left[(u_H^* + k_e) \frac{\partial \phi}{\partial x^2} + k_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] + \frac{\partial c_H}{\partial x} \left[(u_H^* + k_e) \frac{\partial \phi}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} \right] - n R_H^{aq} \quad (1)$$

여기서, R_{dH} =수소이온의 지연계수, n =간극률, c_H =수소이온의 농도, D_H^* =수소이온의 유효확산계수, u_H^* =수소이온의 유효이온이동도, k_e =전기삼투 투수계수, ϕ =전압, k_h =투수계수, h =수두, R_H^{aq} =수소이온의 수용성 반응항

위의 편미분방정식에 대하여 유한차분법 중 양해법을 적용하고, 시간에 대하여는 전진차분을, 공간에 대하여는 1차 편미분의 경우 전진차분을 2차 편미분의 경우 중앙차분을 사용하여 정식화하면 식 (2)와 같다.

$$c_{H(i)}^{n+1} = c_{H(i)}^n + \left(\frac{\Delta t}{n \cdot R_{dH}} \right) (D_H^*) \left(\frac{c_{H(i+1)}^n - 2c_{H(i)}^n + c_{H(i-1)}^n}{\Delta x^2} \right) + \left(\frac{\Delta t}{n \cdot R_{dH}} \right) (D_H^*) \left[(u_H^* + k_e) \left(\frac{\phi_{i+1}^n - 2\phi_i^n + \phi_{i-1}^n}{\Delta x^2} \right) + k_h \left(\frac{h_{i+1}^n - 2h_i^n + h_{i-1}^n}{\Delta x^2} \right) \right] + \left(\frac{\Delta t}{n \cdot R_{dH}} \right) \left(\frac{c_{H(i)}^n - c_{H(i-1)}^n}{\Delta x} \right) \left[(u_H^* + k_e) \left(\frac{\phi_i^n - \phi_{i-1}^n}{\Delta x} \right) + k_h \left(\frac{h_i^n - h_{i-1}^n}{\Delta x} \right) \right] \quad (2)$$

H^+ 와 유사하게 납의 이동 방정식 역시 아래와 같은 편미분방정식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial n c_{Pb}}{\partial t} = D_H^* \frac{\partial^2 c_{Pb}}{\partial x^2} + c_{Pb} \left[(u_{Pb}^* + k_e) \frac{\partial \phi}{\partial x^2} + k_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] + \frac{\partial c_{Pb}}{\partial x} \left[(u_{Pb}^* + k_e) \frac{\partial \phi}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} \right] - n R_{Pb}^{aq} + n R_{Pb}^{aq} \quad (3)$$

여기서, c_{Pb} =납이온의 농도, u_{Pb}^* =납이온의 유효이온이동도, R_{Pb}^{aq} =납이온의 침전반응항, R_{Pb}^{aq} =납이온의 수용성 반응항

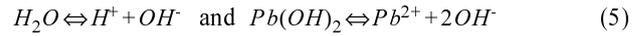
만약, H^+ , OH^- , Pb^{2+} 만이 대상종이라고 간주하면 OH^- 는 전기중립조건에 의해 구할 수 있으므로 모델링시 이를 고려하면 편미분방정식과 경계조건을 대폭 줄일 수 있다. 즉,

$$c_N = \frac{\sum_{j=1}^2 z_j c_j}{z_N} = \sum_{j=1}^2 z_j c_j \quad (4)$$

여기서, $j=1, 2$ 는 H^+ , Pb^{2+} , N =종의 수, z =이온의 가수, c_j = j 의 농도

2.2 pH 분포 산정

pH를 결정하기 위해 요구되는 H^+ 는 물의 이온화에 의해 생성되며, OH^- 는 물의 이온화반응과 $Pb(OH)_2$ 로부터 해리되어 생성된다는 것을 고려해야 하므로 아래의 반응식을 생각할 수 있다.



H^+ 와 OH^- 에 대하여 질량보존을 고려하기 위하여 $C_a = \{H^+\} - \{OH^-\}$ 라고 정의하면 다음의 조건에 따라 pH를 계산할 수 있다.

만약 $C_a < 0$ 이면

$$pH = pK_w + \log \left\{ \frac{\sqrt{C_a^2 + 4K_w} - C_a}{2} \right\} \quad (6)$$

$C_a \geq 0$ 이면

$$pH = -\log \left\{ \frac{\sqrt{C_a^2 + 4K_w} - C_a}{2} \right\} \quad (7)$$

여기서, $K_w = \{OH^-\} \{H^+\}$, $pK_w = -\log K_w$

2.3 화학반응

지반 간극수내 용해된 납은 다른 중금속에 비해 여러 종류의 점토에 의해 지연되고 흡착된 Pb^{2+} 형태를 갖는다고 가정한다. 납의 흡착특성은 수많은 변수에 의존하는데 특히 납의 농도와 흙의 pH에 의존한다. Yong et al.(1990)은 여러 종류의 점토에 대해 pH와 농도에 따른 납 흡착등온선을 설명한 바 있으며, 수많은 연구에서 이들의 결과가 직접 적용되고 있다(Acar and Alshawebkeh, 1997).

납의 경우 염기성 조건에서는 침전되어 수산화침전물을 형성한다. 또한, 양이온이기 때문에 음으로 대전된 토립자에 흡착되어 이동하지 않을 수 있다. 이때 흡착량, R_{pb} 는 흡착등온선으로부터 결정할 수 있다. 본 연구에서는 Yong et al.(1990)에 의해 제시된 실험 결과를 이용하여 다음과 같은 흡착등온선을 적용하였다.

$$s_{pb} = 0.27 c'_{pb} (pH - 1) \left(\frac{n}{\rho_d} \right) (207.2 * 1000) \text{ for } 1.0 < pH < 4.7$$

$$s_{pb} = 0 \text{ for } pH < 1.0$$

$$s_{pb} = 0.5 CEC * (207.2 * 10^6) \text{ for } pH > 4/7 \quad (8)$$

여기서, s_{pb} =흡착된 납의 양, c'_{pb} =납의 전체농도, n =간극률, ρ_d =흙의 밀도, CEC =양이온교환능

납의 수산화 침전반응의 경우 표 1과 같은 반응식 및 농도 변화를 고려하여야 한다.

Table 1. Precipitation/dissolution reaction of lead

Reactions	Pb ²⁺	+	2OH ⁻	=	Pb(OH) ₂	$C_{Pb} \cdot C_{OH}^2 = K_{sp} = (1.78E-16)$
Initial concentration	C_{Pb}		C_{OH}		0	
Equilibrium concentration	x		$2x$		x	
Final concentration	$C_{Pb}+x$		$C_{OH}+2x$		x	

2.4 전류와 전압분포 산정

대전된 이온이나 입자가 지반 간극을 통해 이동할 때, 전하의 농도 분포는 연속적인 변화를 보이는데, 이는 국부적인 전기전도도의 변화를 초래하게 된다. 결국 전기장의 변화를 유발한다는 것을 의미한다.

입자의 점에서 전하 흐름에 의한 전류, i 는 확산에 의한 전하의 흐름과 E/M에 의한 전하의 흐름으로 주어진다. 입자의 시점 및 위치에서 전기전도도가 기지의 값이면, 전기장의 분포는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E(x) = \frac{i + F \sum_{j=1}^{N_{species}} z_j D_j^* \frac{\partial c_j}{\partial x}}{\sigma^*} \quad (9)$$

여기서, i =전류밀도, F =패러데이상수(96,485C), σ^* =유효 전기전도도($\sigma^* = F \sum_{j=1}^{N_{species}} z_j u_j^* c_j$)

만약 전류밀도, i 가 기지값이라면, 전기장의 강도는 입자의 시각 t 에서 계산할 수 있다. 이때, 흙의 경우 전기전도도를 “0”이라고 가정하면, 전류밀도는 공간적으로 독립된 값이 된다(Acar and Alshawebkeh, 1996b).

이와 같은 경우 전극을 가로질러 일정 전압차가 유지되므로 다음과 같은 방정식이 성립하게 된다(Pamukcu, 1997).

$$\int_0^L E(x) dx = -\Delta\phi \quad (10)$$

여기서, $-\Delta\phi$ =일정 전압차(V)

식 (9)를 식 (10)에 대입하고 적분식을 재정리하면, i 는 다음과 같아진다.

$$i = \frac{\Delta\phi + F \int_0^L \frac{\sum_{j=1}^{N_{species}} z_j D_j^* \frac{\partial c_j}{\partial x}}{\sigma^*} dx}{\int_0^L \frac{dx}{\sigma^*}} \quad (11)$$

위의 식으로부터 전류밀도가 계산된다면, 식 (9)로부터 위치별 전압경사를 결정할 수 있게 된다.

2.5 시료내부에서의 압력분포 산정

포화된 지반에 직류 전기를 공급하였을 때 발생하는 수두 분포는 E/O 압밀방정식으로부터 결정할 수 있다.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = c_v \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{k_{eo}}{m_v \gamma_w} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (12)$$

여기서, c_v =압밀계수, m_v =체적압축계수

2.6 포화도에 따른 종(Species)의 이동효율 고려

포화도에 따라 동일한 초기 농도(토립자의 단위 무게당 흡착량)로 오염된 시료의 경우 수소이온과 납 이온의 상대농도

에 따라 전류흐름에 기여하는 정도가 다르다. 또한, E/K 정화 과정 동안 수소이온의 시료내 유입과 이동 그리고 납의 이동으로 인하여 두 이온간의 상대농도는 지속적으로 변화한다. 따라서 대상종인 납의 이동효율 역시 시간의존적으로 변화하게 된다.

이동계수를 이용하면 간극수내에 존재하는 여러 물질들이 전류흐름에 기여하는 정도와 납의 시간의존적인 이동효율을 정량적으로 고려할 수 있다. 즉, 전체 전류는 각 이온의 이동과 관련이 있기 때문에 다음과 같이 표현할 수 있다(Acar et al., 1993).

$$I = \sum_j t_j I = \frac{\sum_j z_j u_j^* c_j}{\sum_{i=1}^N z_i u_i^* c_i} I \quad (13)$$

여기서, I =전체 전류, z =이온가수, u^* =종 i 의 유효 이온이동도, c_i =종 i 의 농도

식 (13)에서 정의된 이동계수, t_j 는 전체 유효 전기전도도에서 이온종, j 의 기여도를 나타낸 것으로, 그 크기는 이온종, j 의 농도가 증가함에 따라 증가하게 된다. 따라서 전체 전해질의 농도에 대한 특정 이온의 농도가 감소함에 따라 특정 이온의 이동과 제거효율이 감소하게 될 것이다. 이는 납의 이동방정식(식 (3))에 식 13으로부터 산정되는 시간의존적인 이동계수를 곱하여 처리할 수 있다.

2.7 초기 및 경계조건

HERO에서는 총 3개의 화학종(Pb²⁺, H⁺, OH⁻)의 이동을 설명하기 위해서 3개의 편미분방정식을 사용하였다. 또한, E/O 압밀방정식과 전하보존법칙을 설명하는 방정식을 추가하여 총 5개의 편미분방정식을 유도하였다. 이에 추가적으로 간극수에서 납의 화학적 반응을 설명하기 위해 4개의 대수방정식 역시 사용되었다.

이와 같은 방정식의 수치해를 얻기 위해서는 1차원인 경우 1개의 편미분방정식에 대하여 1개의 초기조건과 2개의 경계조건이 요구되므로 총 5개의 초기조건과 10개의 경계조건이 적용되어야 한다. 표 2는 HERO에서 적용된 초기조건과 경계조건을 제시한 것이다. 이때 양극과 음극간의 수두차는 없는 것으로 하였고, 전하보존방정식에 대한 경계조건은 경계면에서의 전류 또는 전압값을 이용하여 적용하였다.

2.8 입력상수 및 해석 과정

자연현상이나 실험 결과를 정확하게 예측하기 위해서는 지배방정식에 사용되는 토질 파라미터와 비례상수 등 관련 파라미터를 가급적 정확하게 산정해야 할 필요가 있다. 전기장에서의 반응성 종의 이동 특성을 모델링하고자 할 경우 일반적인 지반공학 현상에 대한 모델링과는 달리 상당히 많은 수의 파라미터가 요구된다. HERO에 사용된 파라미터 및 비

Table 2. Initial and boundary conditions in HERO

Variable	Initial condition	Boundary condition(X=0)	Boundary condition(X=1)
c_H	$10^{-6.6}M$	$c_H _{x=0} = \left(\frac{c_H^{anode} J_w - c_H^{enhance} J_w + \eta I}{L} \right) * t$	$c_H _{x=L} = \frac{10^{-14}}{c_H^{cathode}}$
c_{OH}	$10^{-7.4}M$	$c_{OH} _{x=0} = \frac{10^{-14}}{c_H^{anode}}$	$c_{OH} _{x=L} = \left(\frac{c_{Pb}^{initial} J_w + \eta I}{L} \right) * t$
c_{Pb}	$0.001858M$	$c_{Pb} _{x=0} = 0$	$c_{OH} _{x=L} = \frac{c_{Pb}^{initial} J_w * t}{L}$
ϕ or i	$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 1$	$\phi _{x=0} = \phi_{max}$ or I	$\phi _{x=1} = 0$
h	0.0	0.0	0.0

레상수는 총 26개로 크게 4가지 그룹으로 분류할 수 있다. Group I은 시뮬레이션을 위한 이산화 관련 상수들이며, Group II는 토질 관련 파라미터, Group III는 전기 및 화학적 특성 파라미터, Group IV는 초기 및 경계조건 관련 상수들이다(김병일, 2005).

또한, 표 3에는 HERO에서의 해석과정을 순서대로 정리하여 제시한 것이다.

3. 불포화토의 동전기 현상에 관한 예측

3.1 HERO의 검증 및 비교

HERO의 검증을 위해 Acar and Alshawabkeh(1997)의

실험 결과와 그들의 예측 결과를 HERO의 예측치와 비교/분석하였다. 두 모델의 비교를 위하여 입력된 데이터는 Acar and Alshawabkeh(1997)가 제시한 값을 그대로 적용하였으며, 표 4와 같다.

그림 1과 그림 2는 시료내 pH와 압력분포를 나타낸 것으로 2차원 유한요소법을 이용한 Acar and Alshawabkeh(1997)의 결과와 1차원 유한차분법을 이용한 HERO의 결과가 상당히 유사함을 보이고 있다. 음극에서의 이 생성과 흐름은 이 영역 내부에 존재하는 흙의 pH를 약 7까지 증가시키고, 양극에서의 이 생성과 흐름은 pH를 약 2정도까지 감소시킨다.

그림 3은 E/K 정화 50일 후의 시료 내부에서의 전압분포

Table 3. Flow chart of HERO

입력 데이터와 초기 조건 정의		
① 대상종(species)의 초기 농도 → $c_{0(H^+)}, c_{0(OH^-)}, c_{0(Pb^{2+})}$ ② 초기 pH → $pH_{Soil}, pH_{Electrolyte}$ ③ 적용 전압 또는 전류 → $\phi _{x=0(Anode)} = \phi_{max}, \phi _{x=L(Cathode)} = \phi_{min}$ or $i=const.$ ④ 초기 수두 → $h _{x=0(Anode)} = h_a, h _{x=L(Cathode)} = h_c$ ⑤ 전기삼투 투수계수 또는 제타 포텐셜과 pH와의 관계식		
STEP	계산	결과
(t) 1	① 초기 입력치를 사용하여 유효확산계수 계산 ② 유효확산계수를 사용하여 이온이동도 계산 ③ 초기 pH_{Soil} 를 사용하여 ζ, k_{eo} 계산 ④ 초기 농도를 사용하여 전기전도도 계산 ⑤ i 와 σ^* 를 이용하여 전압, ϕ 계산 또는 ϕ 와 σ^* 를 이용하여 전류, i 계산 ⑥ ϕ^{n+1}, k_{eo}^{n+1} , 압밀방정식을 이용하여 수두, h_i 계산	D_i^* $u_i^{*(n)}$ ζ^n, k_{eo}^n i^n ϕ_i^n h_i^n
(t _i +Δt) 2	① 각 저수조에서의 경계조건 계산	$H_{Reservoir}^{(n+1)}, OH_{Reservoir}^{(n+1)}$
3	① ϕ_i^n 과 h_i^n 을 사용하여 각 종의 이동에 대한 편미방정식($\partial nc/\partial t$)의 해 결정 ② pH^n 와 대수 방정식을 이용하여 침전된 종의 농도 계산 ③ pH^n 와 흡착등온선을 이용하여 수용성 종과 수착된 종의 농도 계산 ④ 이동가능한 농도 재 계산(mass conservation을 고려한 농도)	$c_H^{n+1}, c_{OH}^{n+1}, c_{Pb}^{n+1}$ $c_i(Prec)$ $c_i(Aqueous), c_i(Sorbed)$ $c_H^{n+1}, c_{OH}^{n+1}, c_{Pb}^{n+1}$
4	① c_H^{n+1} 을 이용하여 각 절점에서의 pH계산 ② pH^{n+1} 를 이용하여 ζ, k_{eo} 를 계산	pH^{n+1} k_{eo}^{n+1}
5	① c_i^{n+1}, σ^* 를 이용하여 전류밀도, i 계산 또는 i, σ^* 와 전기장의 관계를 이용하여 전압, ϕ 계산	i^{n+1} ϕ_i^{n+1}
6	① ϕ^{n+1}, k_{eo}^{n+1} , 압밀방정식을 이용하여 수두, h_i 계산	h_i^{n+1}
7	$T \geq T_{max}$ $(c_i^{n+1}, \phi_i^{n+1}, h_i^{n+1}, H_{Reservoir}^{(n+1)}, OH_{Reservoir}^{(n+1)}) \rightarrow (c_i^n, \phi_i^n, h_i^n, H_{Reservoir}^{(n)}, OH_{Reservoir}^{(n)})$	
8	NEXT STEP(t _i +Δt) or STOP	

Table 4. Input datum for comparing HERO with Acar model (Acar and Alshawabkeh, 1997)

Parameters	Soil properties			Chemical properties				Electrical properties	Concentration
	Porosity	Tortuosity	$m_v \cdot \gamma_w$	Diffusion (H^+) (cm ² /d)	Retardation factor	Diffusion (Pb ²⁺) (cm ² /d)	Pb ion mobility factor	Electrolysis efficiency	Initial concentration
Input data	0.56	0.48	1E-03	8.5	4.6	0.82	1	1.0	5322

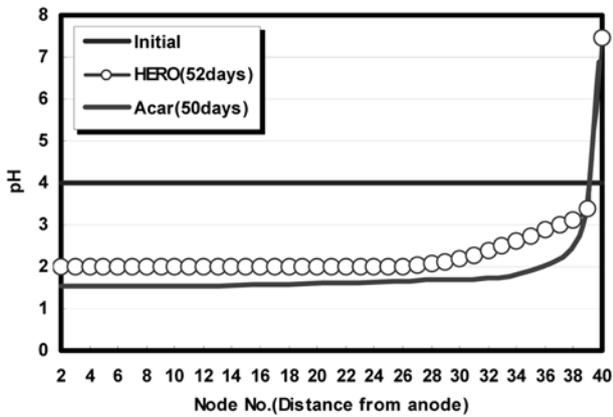


Fig. 1. Comparison HERO with Acar(1997) analytical model : Soil pH

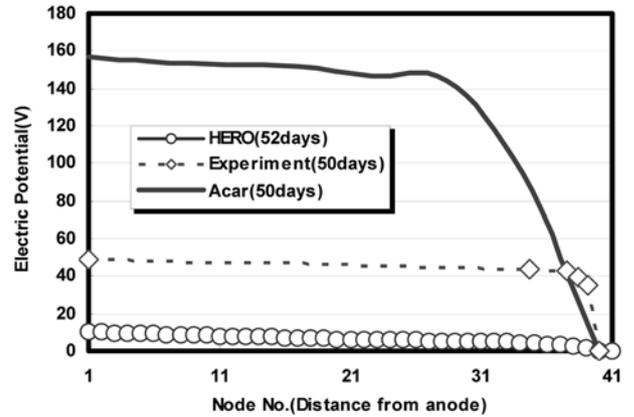


Fig. 3. Comparison HERO with Acar(1997) analytical model : Electric potential

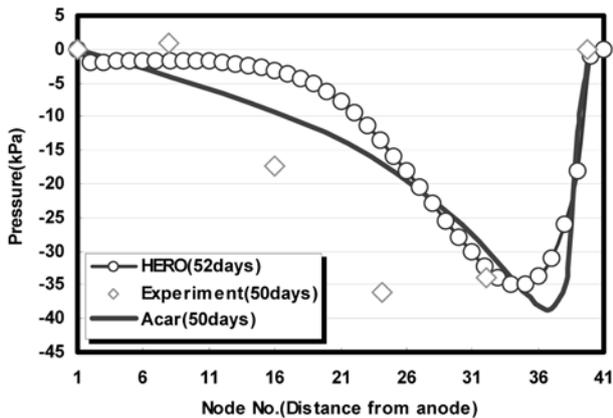


Fig. 2. Comparison HERO with Acar(1997) analytical model : Pore pressure

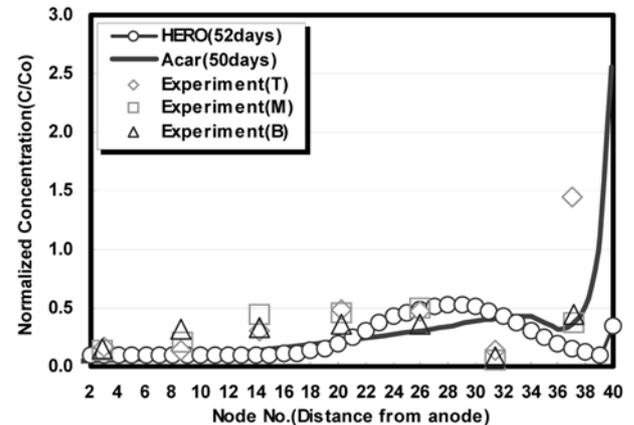


Fig. 4. Comparison HERO with Acar(1997) analytical model : Final concentration

를 나타낸 것으로 음극부근의 낮은 전기전도도의 영역 때문에 비선형적인 전압분포를 보이고 있다. 전압분포 경향은 실험과 두 모델의 결과가 유사하다. 그러나 실제 실험에서는 최대 50V가 측정되었지만, Acar and Alshawabkeh(1997)는 최대 160V를 예측한 반면 HERO는 최대 10V를 예측하여 두 모델이 실제 결과와는 근접한 예측을 하지 못하고 있다. 이와 같이 예측치와 실측치가 차이가 나는 것은 두 모델에서의 전압이 대상 종만을 고려하여 계산된 결과로 수소이온에 의해 용출된 이온들이 전기전도도에 기여하는 바 등을 고려하지 못했기 때문이다. 다만 Acar and Alshawabkeh(1997)의 실험이 3차원적인 대형 토조에서 이루어 졌기 때문에 HERO에서 적용된 차원을 3차원으로 확장하고 대상종을 H^+ , OH^- , Pb^{2+} , NO_3^- 로 고려한다면 더 큰 전압을 예측하여 실측된 전압에 근접할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 4의 경우 최종 시료내 잔류하는 납의 농도를 도시한 것으로 토조 상부(T), 중앙(M), 하부(B)에서의 결과가 함께 도시되어 있다. Acar and Alshawabkeh(1997)의 경우 음극

부근에서 상당히 많은 양의 납 농도를 예측한 반면 HERO의 경우 실측된 결과보다 더 작은 납의 농도를 예측하였다. 그러나 32번 절점 전/후에서의 농도 변화 양상을 살펴보면 26번에서는 많은 양의 납이 잔류하고 32번에서 거의 모든 납이 이동하였고 38번 절점은 26번과 유사한 양의 잔류 납 농도를 보이고 있다. 이에 대해 Acar and Alshawabkeh(1997)의 경우 실측결과에 부합하는 농도분포 경향을 제대로 예측하지 못하는 반면 HERO의 경우 음극에 더 가까운 부분까지 납이 이동하는 경향은 있으나 실측 결과와 아주 유사한 농도분포를 예측하였다. 이로부터 HERO의 모델링이 Acar and Alshawabkeh(1997)의 모델링 보다 더 실험 결과에 부합하는 모델링을 할 수 있음을 알 수 있었다. 한편, 측정된 전기경사와 예측된 전기경사의 차가 납의 이동 특성에 미치는 영향이 그림 4의 결과에 나타나고 있다. 예측된 전기경사의 증가는 단지 음극부 5cm에서 발생하였다. 실험의 경우 높은 전기경사의 영역은 음극부에서부터 약 15cm 정도까지 전진하였다. 이와 같은 차이가 결국 납의 이동속도

에 영향을 미쳐 농도 감소 위치를 변화시킨 것이다.

3.2 불포화토에서의 E/K 정화 특성에 관한 예측

불포화토의 E/K 정화 특성을 모델링하기 위해서는 먼저 포화토에서 간극물로 정의되었던 항을 모두 체적함수비의 항으로 바꾸어야 한다. 따라서 표 6과 같이 간극물과 초기 포화도를 고려한 체적함수비를 계산하고 이에 대한 초기 농도를 계산하여 HERO의 데이터로 입력하였다. 여기서 초기 농도가 다르게 표현된 것은 간극수에서의 농도를 나타내는 단위인 M/L로 표현하였기 때문이며, 실제 토립자에 흡착되어 있다고 가정하면 모두 동일한 초기 농도 64.3mg/kg이 된다.

포화도의 영향을 고려하기 위해 제안된 방법이 비교적 양호한 예측 결과를 보였다고 판단되어 이하에서는 포화도에 따른 E/K 정화 특성에 관한 시뮬레이션을 수행하였고, 그 결과를 그림 9~18에 제시하였다.

그림 9는 초기 포화도를 60, 70, 83(OMC), 100%로 달리하여 수행된 시뮬레이션의 결과로 시간에 따른 양극(兩極) 저수조에서의 pH 변화를 도시한 것이다. 대체로 약 100시간 이상이 되었을 경우 모두 정상상태의 값인 $pH \approx 2$ 그리고

$pH \approx 12$ 로 수렴하였다. 이는 전해질 용액의 완충능을 고려하고자 입력된 최소 및 최대 pH와 동일한 값이다. 또한, 전류효율의 변화가 고려되었기 때문에 포화도에 따른 양극 저수조 전해질의 pH에는 큰 변화가 없는 것으로 예측되었다.

그림 10은 포화도에 따른 시료내 pH 분포를 나타낸 것이다. 포화도가 증가할수록 산전선의 이동거리는 약간씩 증가하는 것으로 나타났지만, 100%를 제외하면 큰 차이를 보이지 않았다. 또한, 포화도가 증가함에도 불구하고 염기전선의 이동은 큰 변화를 보이지 않았다.

간극수에 존재하는 이온의 농도에 가장 큰 영향을 받는 전압의 경우 포화도가 증가함에 따라 전도체의 성격을 띠면서 양극부근의 높은 전압이 점차 시료 내부로 이동됨을 보였다. 이는 일반적인 E/K 실험에서 나타나는 결과와 동일한 결과이다. 또한, 시료의 중앙부분에서는 포화도가 감소할수록 낮은 전압값을 보였다(그림 11). 이는 납 이온의 이동에 의한 이온의 고갈이 주된 원인을 그림 15의 잔류 납 농도로부터 알 수 있다.

그림 12의 경우 시료 내부에서 형성된 간극수압을 나타낸 것으로 포화도가 증가함에 따라 부의 간극수압의 크기 역시

Table 6. Simulation conditions considering changes in degree of saturation

Saturation (%)	Electric efficiency	Porosity	Tortuosity	Vol. water content	Concentration (M/L)
60	0.6±(83/60)	0.284	0.187	0.170	0.002923
70	0.6±(83/70)	0.300	0.201	0.210	0.002364
83(OMC)	0.6	0.322	0.221	0.267	0.001858
100	0.6±(83/100)	0.371	0.267	0.371	0.00134

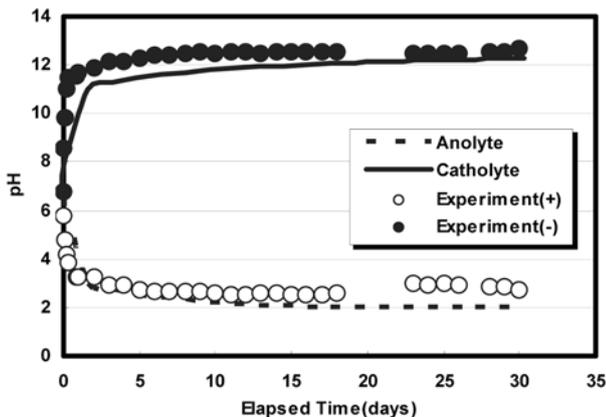


Fig. 5. Predictions of HERO with degree of saturation : Electrolyte pH

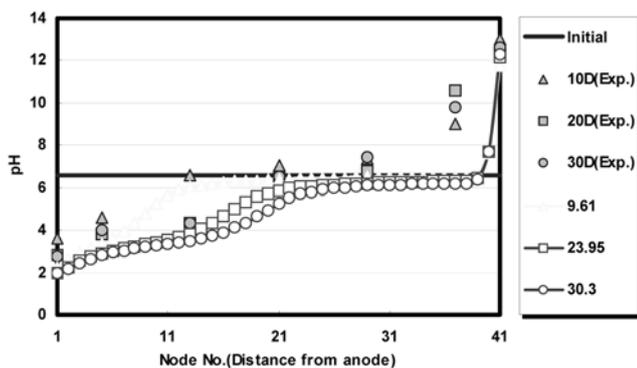


Fig. 6. Predictions of HERO with degree of saturation : Soil pH

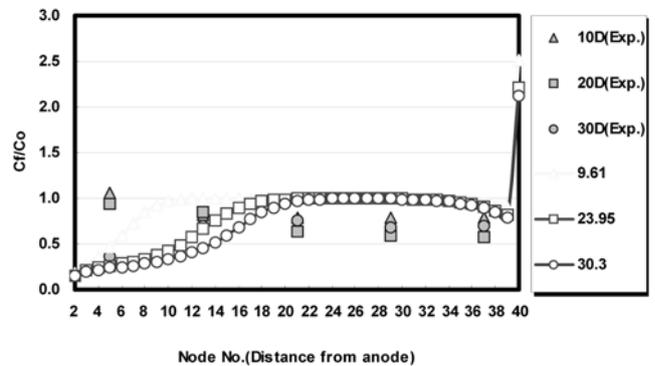


Fig. 7. Predictions of HERO with treatment time : Normalized concentration

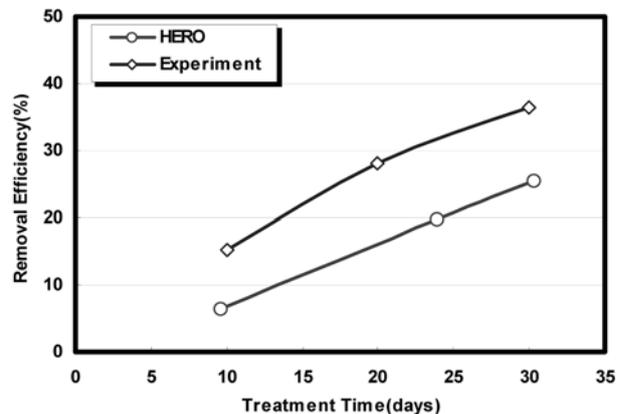


Fig. 8. Predictions of HERO with treatment time : Removal efficiency

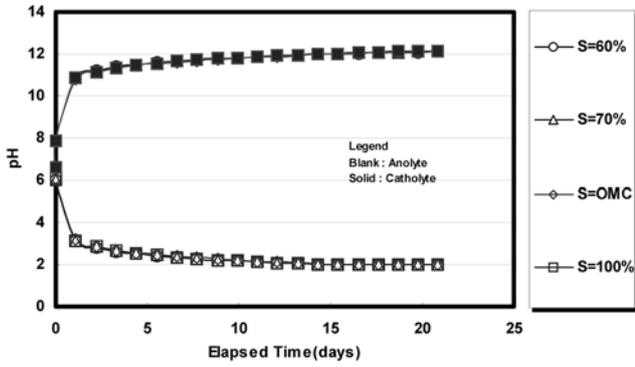


Fig. 9. Predictions of HERO with degree of saturation : Electrolyte pH

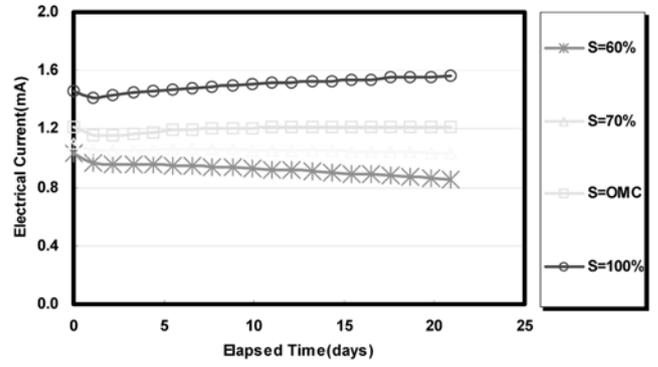


Fig. 13. Predictions of HERO with degree of saturation : Electrical current

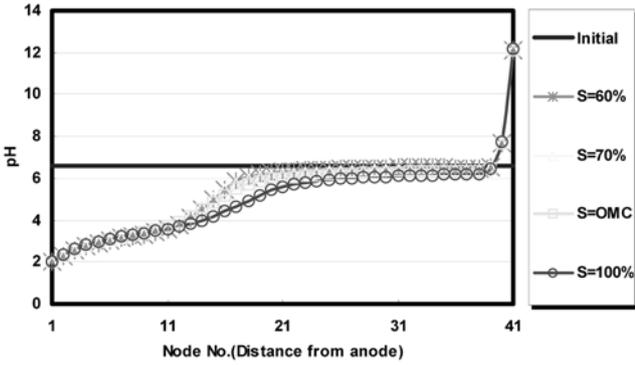


Fig. 10. Predictions of HERO with degree of saturation : Soil pH

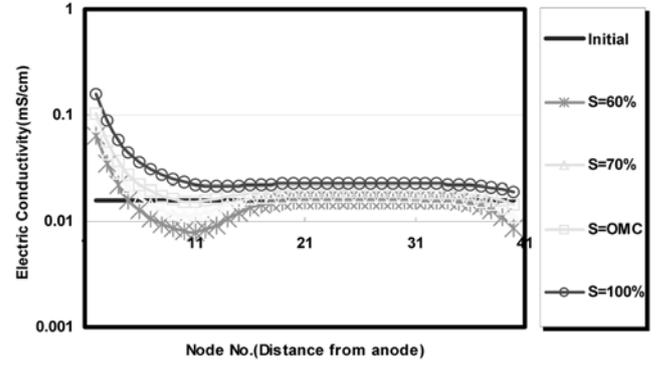


Fig. 14. Predictions of HERO with degree of saturation : Electric conductivity

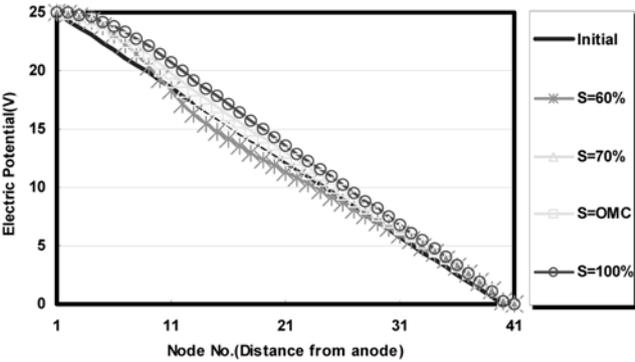


Fig. 11. Predictions of HERO with degree of saturation : Electric potential

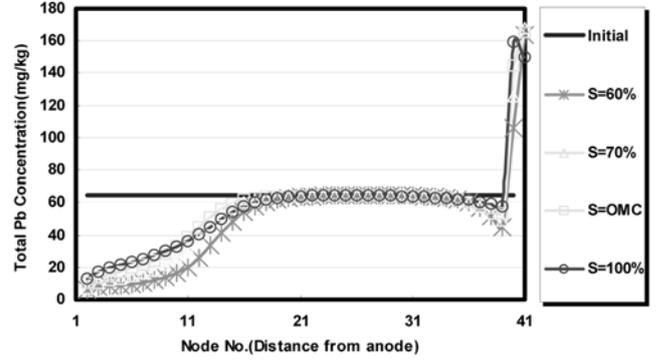


Fig. 15. Predictions of HERO with degree of saturation : Final concentration

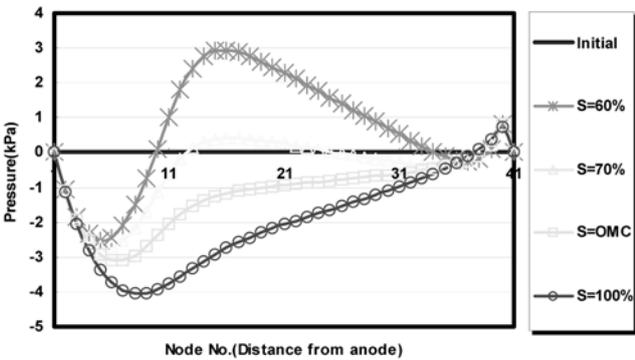


Fig. 12. Predictions of HERO with degree of saturation : Pore pressure

증가하였으며, 상대적으로 양극부에서 가장 큰 부의 간극수압을 보였다. 그러나 정량적인 측면에서는 모든 포화도에서 큰 차이를 보이지 않은 것으로 판단된다.

그림 13은 정화기간에 따른 전류의 변화를 나타낸 것이고, 그림 14는 시료내부에서의 전기전도도를 나타낸 것이다. 포화도가 증가할수록 전류와 전기전도도가 증가함을 보였다. 또한, 양극부근의 전기전도도가 높게 예측되었고, $x/L=0.3$ 지점에서 가장 낮게 예측되었다. 이는 동일 지역에서의 pH가 유사한 값을 보였고, 잔류하는 납의 농도가 다르게 나타났기 때문에 주로 납에 의한 전도도의 변화에 기인한다.

이상과 같은 포화도에 따른 E/K 특성들의 상호작용으로 인하여 시료 내부에서의 납의 분포는 그림 15~16과 같이 예측되었다.

그림 15와 그림 16은 포화도가 증가할수록 시료 내부에 잔존하는 납의 농도가 증가함을 보이고 있다. 이는 단위 토립자당 흡착된 양이 동일하였을 경우 포화도 증가에 따른 전해질의 농도 감소와 수소이온의 빠른 이동으로 인하여 납의 이동효율(그림 17)이 감소하였기 때문이다.

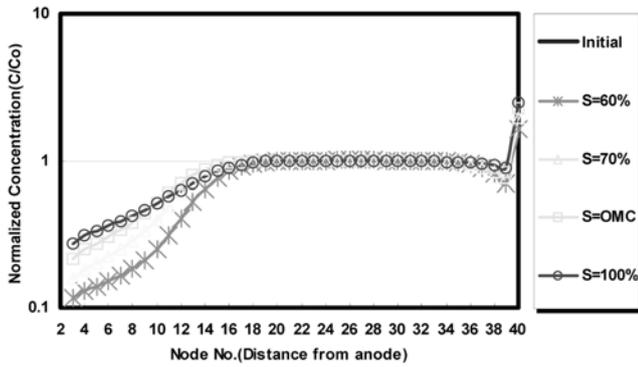


Fig. 16. Predictions of HERO with degree of saturation : Normalized concentration

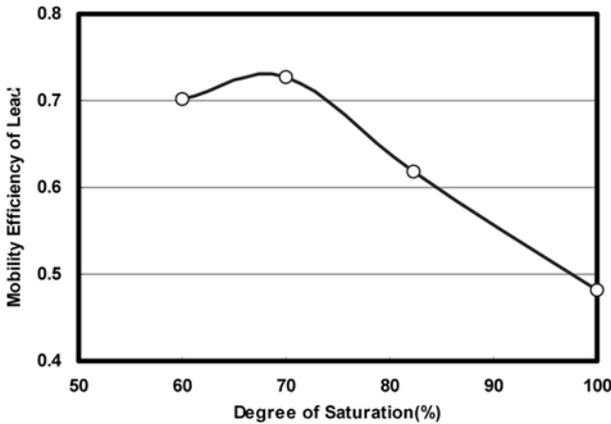


Fig. 17. Predictions of HERO with degree of saturation : Mobility efficiency

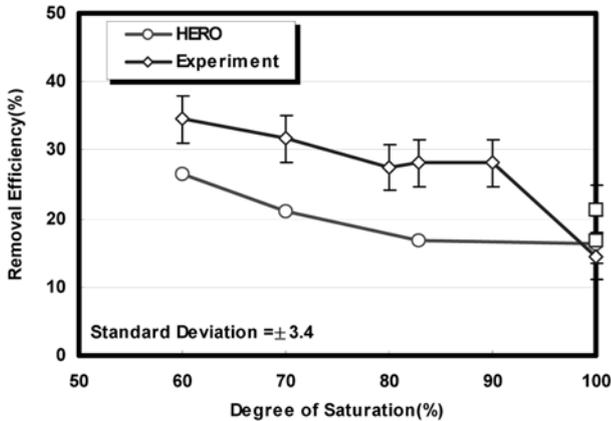


Fig. 18. Predictions of HERO with degree of saturation : Removal efficiency

최종 시료내 잔류 납 농도로부터 산정된 포화도별 제거율은 그림 18과 같다. 실내 주상 셀 실험(김병일, 2005)과 유사하게 포화도가 증가할수록 제거율은 감소하는 것으로 나타났다. 최적함수비에 해당되는 포화도(약 83%) 이상이 되면 포화도는 제거율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 예측되었다. 위와 같이 83% 이상에서 HERO의 예측 결과와 실험 결과가 다소 다르게 나타난 것은 다음과 같이 생각할 수 있다. 첫째, 포화도가 90% 이상이 되면 흙의 구조가 면모구조에서 분산구조로 바뀌면서 투수계수의 급격한 감소가 발생하는데 이는 유체 및 관련 오염물의 이동 특성에 영향을 미치게 된다(Mitchell, 1993). HERO에서는 이를 고려하지 못하였다. 둘째, 포화도가 90% 이상이 되면 실험 또는 실제

Table 7. The comparison of measured and predicted concentrations

Saturation (%)	Removal Efficiency(%)		Difference of Efficiency(%)	Difference of Concentration (mg/kg)
	Measured	Predicted		
60	34.5	26.6	7.9	5.1
70	31.7	21.0	10.7	6.8
83(OMC)	28.1	16.9	11.2	7.2
100	14.5	16.4	1.9	1.2

에서는 확산이중층 외부의 간극수 또는 자유수내에 있는 이온의 이동이 주를 이루고 있기 때문에 상대적으로 확산이중층 내부에 존재하는 납 이온의 이동이 느려진다. HERO의 경우 확산이중층 내부와 외부에 존재하는 이온의 농도를 따로 각각 구분하여 고려하지 못하였기 때문에 실험 결과보다는 납의 이동이 양호한 것으로 평가되었을 것이다. 그러나 최대 오차와 초기 오염농도를 고려하면 실험결과와 예측결과가 최대 7.2mg/kg 정도의 차를 보여 HERO가 실험결과를 비교적 양호하게 예측함을 보였다(표 7).

4. 결 론

불포화 자연토에서의 E/K 정화 특성을 예측할 수 있는 수치해석 프로그램인 HERO를 개발하였고, 개발된 프로그램을 기존 문헌에 제시된 결과에 대하여 검증하였다. 검증 완료된 HERO를 이용하여 불포화 자연토의 E/K 정화 특성을 예측한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 전압경사 1V/cm의 조건에서 초기 포화도를 달리하여 E/K 특성을 예측한 결과 전류효율의 변화로 인하여 포화도에 따른 양극(兩極) 저수조 전해질의 pH에는 큰 변화가 없었다. 포화도가 증가할수록 산전선의 이동거리는 증가하는 것으로 나타났지만, 염기전선의 이동은 큰 변화를 보이지 않았다. 또한, 포화도가 증가함에 따라 높은 전압을 보이는 지점이 양극부근에서 음극쪽으로 이동하였고, 전류는 증가하는 것으로 예측되었다.
2. 불포화토에서는 포화도가 증가할수록 시료 내부에 잔류하는 납의 농도는 증가하는 것으로 예측되었다. 이는 초기 단위 토립지당 흡착된 양이 동일하여 포화도가 증가함에 따라 전해질 농도가 증가하였고 수소이온의 빠른 이동으로 인하여 납의 이동효율이 감소하였기 때문이다. 시료내 잔류 납 농도로부터 산정된 포화도별 제거율은 포화도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났지만, 포화도가 최적함수비에 해당되는 약 83% 이상이 되면 큰 변화를 보이지 않는 것으로 예측되었다.

참고문헌

김병일(2005) 중금속으로 오염된 불포화토의 동전기 정화 특성, 박사학위논문, 한양대학교.
 환경부(1997) 토양측정망 운영결과.
 Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N., and Gale, R. (1993) Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics, *Waste Management*, Pregamon Press, London, Vol. 12, No. 3, pp.

- Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N., and Parker, R. A. (1997) *Theoretical and Experimental Modeling of Multi-species Transport in Soils Under Electric Fields*, US EPA/600/R-97/054.
- Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. (1996a) Electrokinetic remediation. I: Pilot-Scale tests with lead-spiked kaolinite, *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 122, No. 3, pp. 173-185.
- Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. (1996b) Electrokinetic remediation. II: Theoretical model, *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 122, No. 3, pp. 186-196.
- Chang, J. H. (2000) *Removal of selected nonionic organic compounds from soils by electrokinetic process*, Ph.D Thesis, University of Delaware.
- Eykholt, G. R. (1992) *Driving and complicating features of the electrokinetic treatment of contaminated soils*, Ph.D Thesis, University of Texas at Austin, p. 269.
- Gray, D. H. (1966) *Coupled flow phenomena in clay-water system*, Ph.D Thesis, University of California, Berkeley.
- Hamed, A. and Gale, G. J. (1991) Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics, *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol. 117, No. 2, pp. 241-271.
- Helmholtz, H. L. F. von (1879) Studies of electric boundary layers, *Wied. Ann.*, Vol. 7, pp. 337-382.
- Lewis, R. W. and Garner, R. W. (1972) A finite element solution of coupled electrokinetic and hydrodynamic flow in porous media, *International Journal for Numerical Materials in Engineering*, Vol. 5, pp. 41-55.
- Lewis, R. W. and Humpheson, C. (1973) Numerical analysis of electro-osmotic flow in soils, *Journal of Soil Mechanics and Foundation*, Vol. 99, SM 8, pp. 603-616.
- Mattson, E. D., Bowman, R. S., and Lindgren, E. R. (2002a) Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 54, pp. 99-120.
15. Mattson, E. D., Bowman, R. S., and Lindgren, E. R. (2002b) Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 2. Application to a heterogeneous field site, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 54, pp. 121-140.
- Mitchell, J. K. (1993) *Fundamental of soil behaviors*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Pamukcu, S. (1997) Electro-chemical technologies for in-situ restoration of contaminated subsurface soils, *The Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 2.
- Smoluchowski, N. von (1921) *Handbuch der elektrizitat und des magnetismus*, Barth, J. A. ed., Leipzig, Germany, Vol. 2, pp. 366-428.
- Yong, R. N., Warkentin, B. P. Phadungchewit, Y., and Galves, R. (1990) Buffer capacity and lead retention in some clay materials, *Water, Air, and Soil Pollution*, No. 53, pp. 53-67.

(접수일: 2005.7.25/심사일: 2005.8.30/심완료일: 2005.11.2)